

Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry

Materiały kompozytowe o zwiększonej wytrzymałości i odporności termicznej z wykorzystaniem żywic polimerowych do zastosowań w lotnictwie.

Composite materials of increased strength and thermal resistance with the use of polymeric resins applied in aviation.

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Lubelska, Politechnika Warszawska

Wyniki badań Results

Wprowadzenie Introduction

Głównym celem prac realizowanych w ostatnim półroczu są badania nad syntezą i właściwościami hybrydowych nieorganiczno-organicznych napełniaczy zawierającego fragmenty fosforanu(V) difenyłu oraz atomy cynku. Prace te obejmują również określenie wpływu zszytowanego dodatku na właściwości mechaniczne i ognioodporność kompozytów na bazie dostępnej w handlu żywicy epoksydowej EPIDIAN 601. Uzyskane wyniki porównywane są z parametrami układów kompozytowych opartych na tris(diorganofosforanach) lub zasadowym karboksylanie glinu

Obiektem naszych badań są 3 grupy dodatków:

- układy na bazie tris(difenylofosforanu) glinu;
- zasadowy karboksylan glinu o wzorze ogólnym $Al(OH)_x(O_2CPhOH)_{3-x}$ ($x = 1$ lub 2);
- bis(difenylofosforan) cynku o wzorze ogólnym $Zn[O_2P(OPh)_2]_2$;

The main aim of work carried out in the last six months have been studies on the synthesis and properties of inorganic-organic hybrid filler containing fragments of diphenyl phosphate and zinc atoms. These studies also include the determination of the effect of synthesized additive on mechanical properties and fire retardancy of composites based on commercially available epoxy resins EPIDIAN 601. The obtained results are compared with properties of composite systems based on aluminum tris(diorganophosphates) or basic aluminum carboxylate

The subject of our studies are 3 groups of additives:

- systems based on aluminum tris(diphenylphosphate);
- basic aluminum carboxylate with general formula $Al(OH)_x(O_2CPhOH)_{3-x}$ ($x = 1$ or 2);
- zinc bis(diphenylphosphate) with general formula $Zn[O_2P(OPh)_2]_2$;

Stosowane skróty Abbreviations

Al(Lact)₃ - trójmleczan glinu
DPP - fosforan difenyłu
DPPNa - sól sodowa fosforanu difenyłu
TPP - fosforan tryfenyłu
DPPAI - tris(difenylofosforan) glinu
LactA - kwas mlekowy
g/HOBzA - zasadowy 4-hydroksybenzoatan glinu otrzymany z gibsytu
g/TPP - gibsyt fizycznie modyfikowany fosforanem tryfenyłu (stosunek wagowy 1:1)
g/TPP_{LactA} - gibsyt modyfikowany fosforanem tryfenyłu i kwasem mlekowym zawierający fazę tris(difenylofosforanu) glinu
Z1 - utwardzacz żywicy epoksydowej zawierający trietylenotetraaminę
Zn(OAc)₂·2H₂O - dihydrat octanu cynku
ZnDPP - bis(difenylofosforan) cynku
UTS - wytrzymałość na rozciąganie
CIS - udarność według Charpy'ego
ε_{max} - wydłużenie przy zerwaniu
LOI - indeks tlenowy

Al(Lact)₃ - aluminum tris(lactate), aluminum lactate
DPP - diphenyl phosphate
DPPNa - sodium diphenylphosphate
TPP - triphenyl phosphate
DPPAI - aluminum tris(diphenylphosphate)
LactA - lactic acid
g/HOBzA - basic aluminum 4-hydroxybenzoate synthesized from gibbsite
g/TPP - gibbsite physically modified with triphenyl phosphate (1:1 weight ratio)
g/TPP_{LactA} - gibbsite modified with triphenyl phosphate and lactic acid, containing aluminum tris(diphenylphosphate) phase
Z1 - epoxy resin hardener containing triethylenetetraamine
Zn(OAc)₂·2H₂O - zinc acetate dihydrate
ZnDPP - zinc bis(diphenylphosphate)
UTS - ultimate tensile strength
CIS - Charpy impact strength
ε_{max} - elongation at break
LOI - limiting oxygen index

Synteza i właściwości bis(difenylofosforanu) cynku Synthesis and properties of zinc bis(diphenylphosphate)

(A) Optymalizacja syntezy czystego ZnDPP (A) Optimization of pure ZnDPP synthesis

Przetestowano 3 warianty prowadzenia syntezy, w której substratami były rozpuszczalny w wodzie Zn(OAc)₂·2H₂O oraz DPP: stosowany w czystej formie (I), jako rozpuszczalna w wodzie sól z kationem sodowym (II) lub powstający *in situ* w wyniku hydrolyzy TPP (III). Dwa pierwsze z wymienionych procesów przebiegały w temperaturze pokojowej, natomiast reakcje wykorzystujące hydrolyzę TPP przebiegały powyżej temperatury wrzenia wody, co wymagało zastosowania reaktorów ciśnieniowych.



W tabeli 1 przedstawiono parametry przeprowadzonych reakcji syntezy ZnDPP oraz uzyskane wydajności procesów - produkty zbadano metodami: spektroskopii FTIR (Rys. 1) i Ramana (Rys. 2), termogravimetrii (Rys. 3-4) oraz analizy rentgenostrukturalnej (Rys. 5).

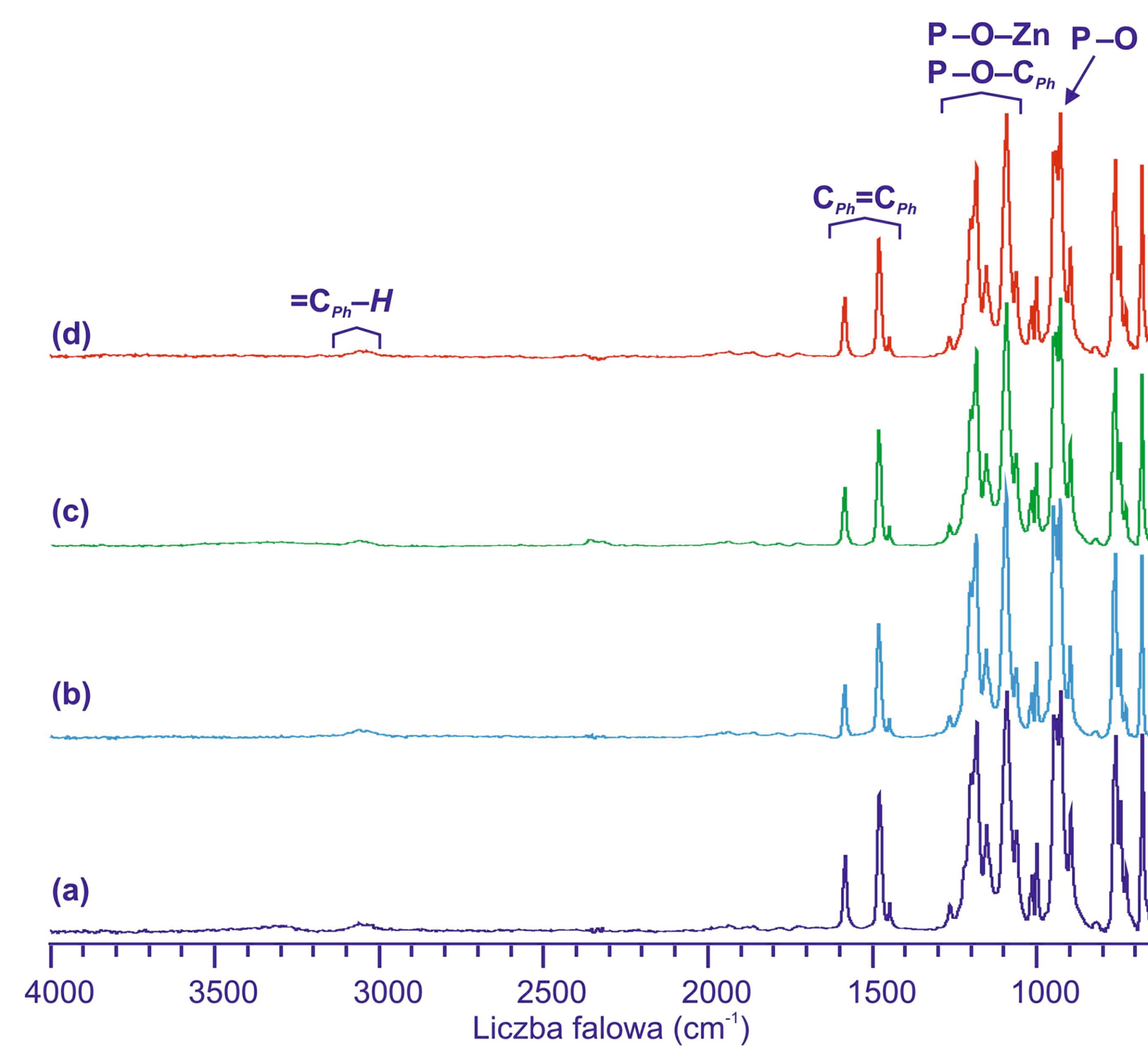
Tabela 1. Parametry i wydajności syntezy ZnDPP.
Table 1. Parameters and yields of ZnDPP synthesis.

Lp.	Metoda syntezy	Substrat fosforowy	Rozpuszczalnik	Temp. /°C	Czas reakcji /h	Wydajność ZnDPP /%
1	(I)	DPP	Metanol	25	25	91
2	(II)	DPPNa	Woda	25/60*	0,5/1*	nd
3	(III)	TPP	Woda	130	3	46±5
4	(III)	TPP	Woda	130	6	50
5	(III)	TPP	Woda	130	12	59±7
6	(III)	TPP	Woda	130	15	59
7	(III)	TPP	Woda	130	21	57±3
8	(III)	TPP	Woda	130	24	57±3
9	(III)	TPP	Woda	130	30	57±3
10	(III)	TPP	Woda	130	48	41

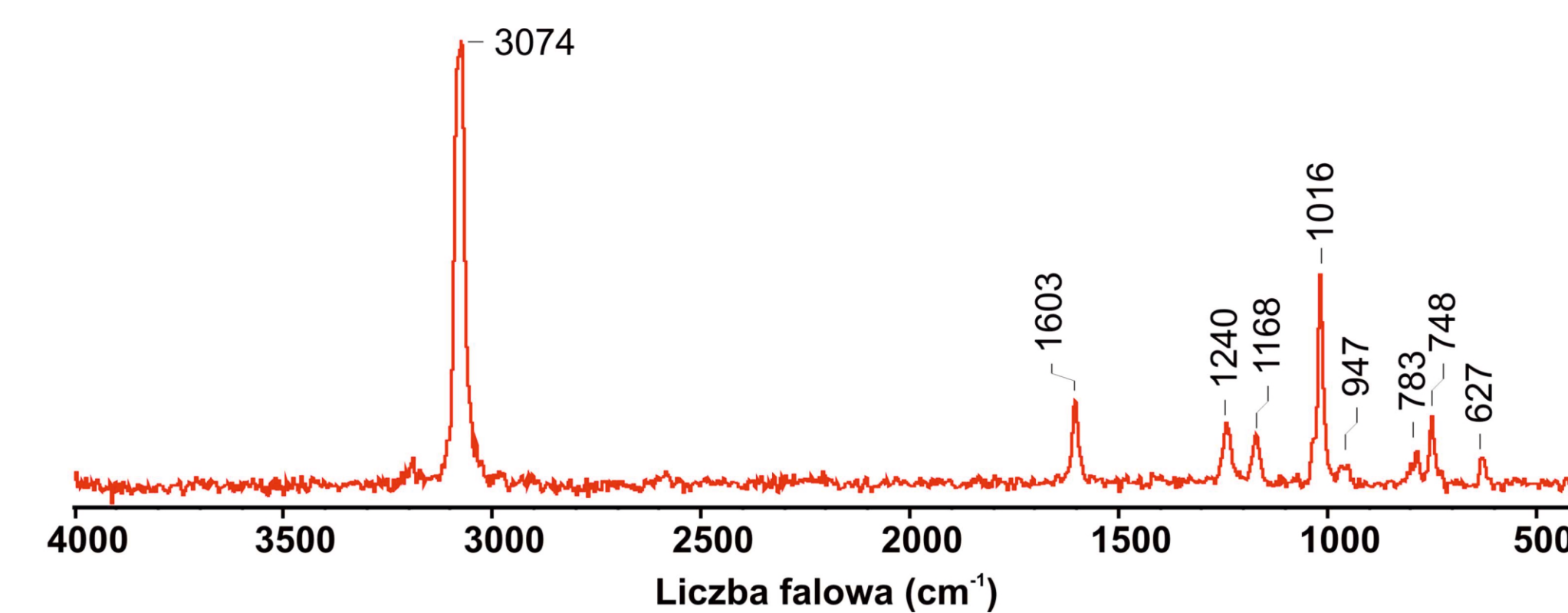
* synteza prowadzona w 2 etapach;
* two-step synthesis;

(B) Właściwości fizykochemiczne czystego ZnDPP (B) Physicochemical properties of pure ZnDPP

Właściwości spektralne ZnDPP Spectral properties of ZnDPP

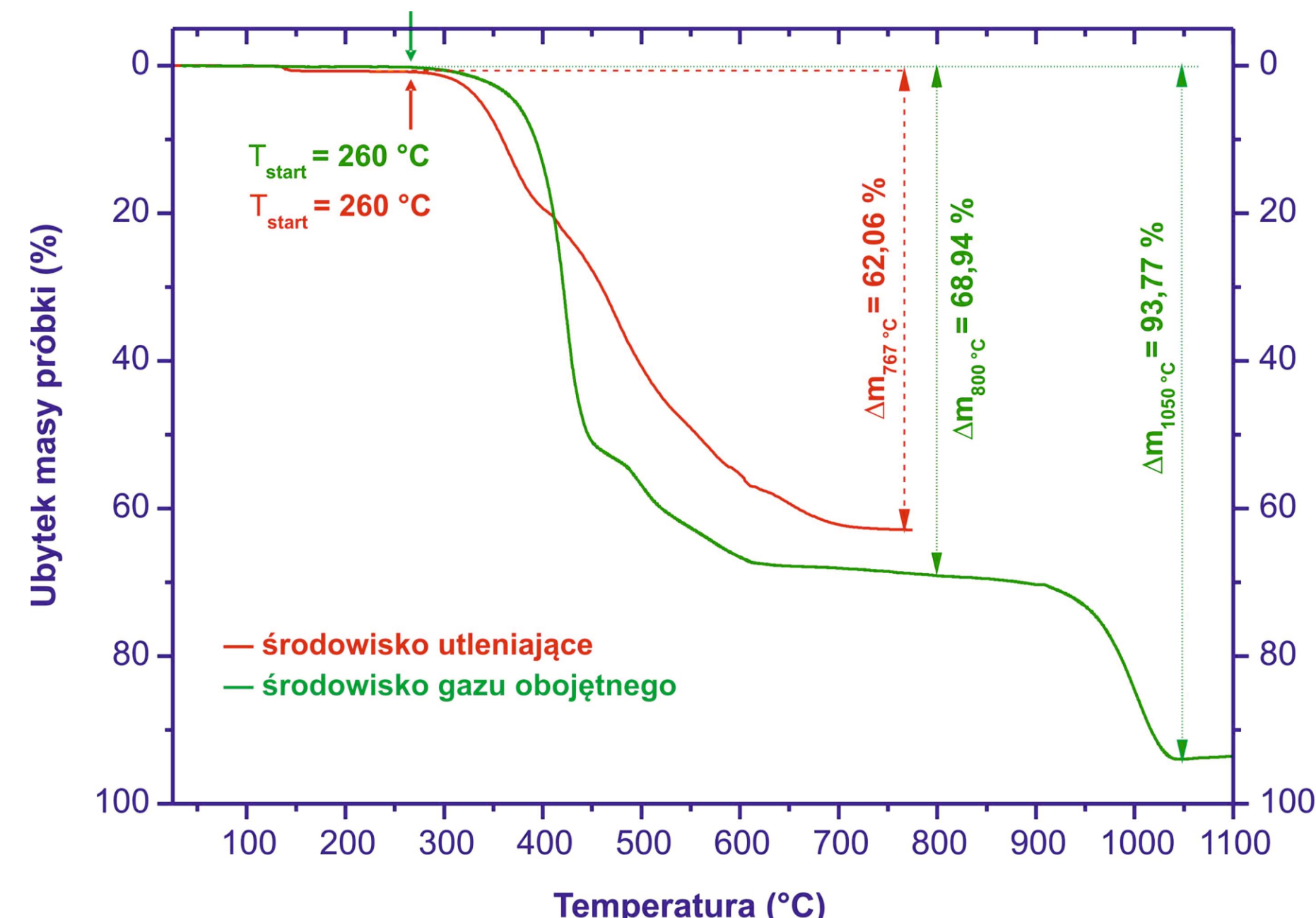


Rys. 1. Widma FTIR ZnDPP zsyntezowanego z octanu cynku oraz: (a) DPP, (b) DPPNa lub (c, d) TPP (c - produkt przed krystalizacją z metanolu, d - produkt krystalizowany z metanolu)
Fig. 1. FTIR spectra of ZnDPP synthesized from zinc acetate and: (a) DPP, (b) DPPNa or (c, d) TPP (c - product before crystallization from methanol, d - product crystallized from methanol)

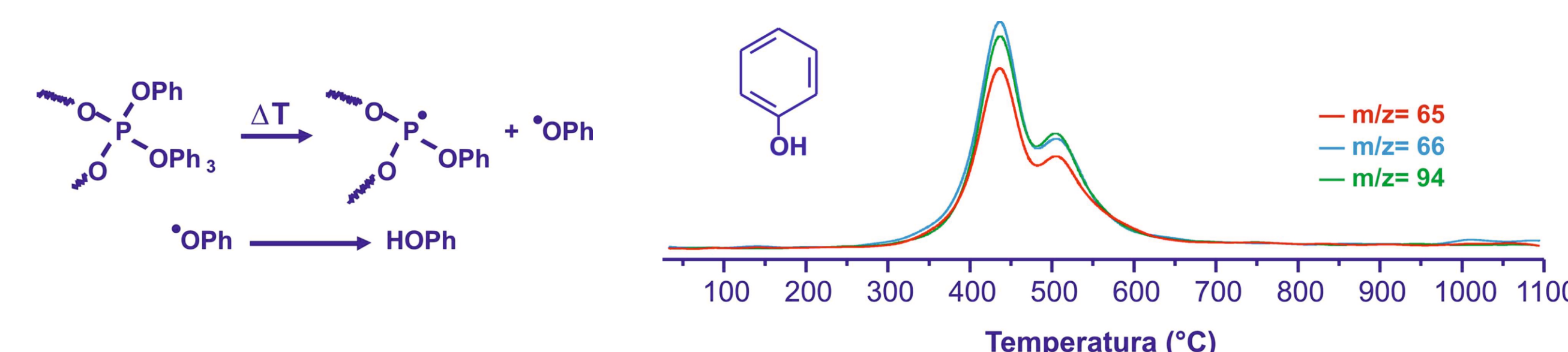


Rys. 2. Widmo Ramana ZnDPP zsyntezowanego z octanu cynku oraz DPP (Metoda I)
Fig. 2. Raman spectrum of ZnDPP synthesized from zinc acetate and DPP (Method I)

Właściwości termiczne ZnDPP Thermal properties of ZnDPP

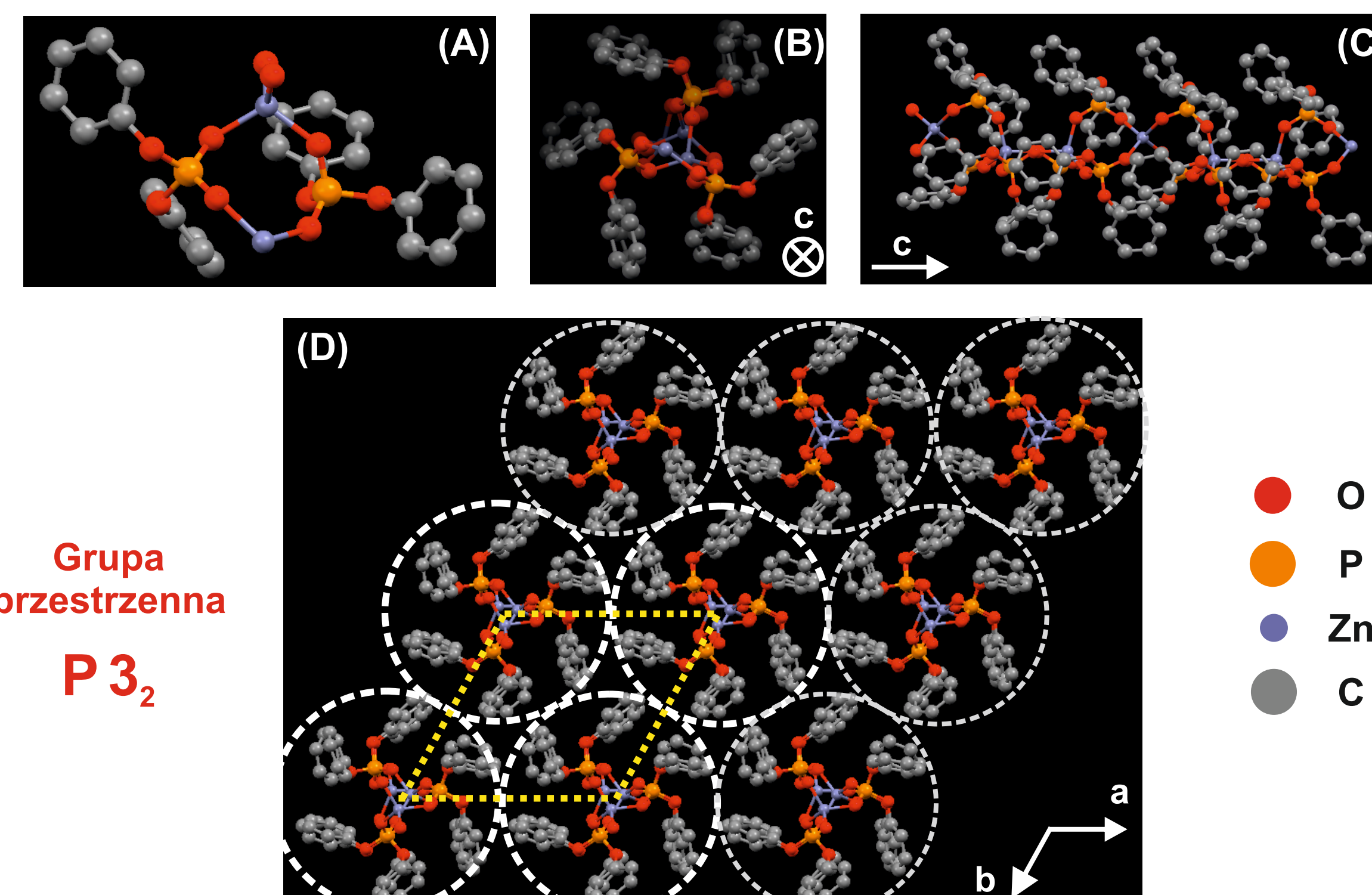


Rys. 3. Krzywe TGA ZnDPP otrzymane w trakcie termolizy prowadzonej na powietrzu (-), w helu (-).
Fig. 3. TGA curves of ZnDPP obtained during thermolysis carried out in air (-), in helium (-).



Rys. 4. Analiza MS lotnych produktów termolizy ZnDPP prowadzonej w helu - zmiana intensywności 3 głównych pików charakterystycznych dla widma MS fenolu w funkcji temperatury.
Fig. 4. MS analysis of volatile products of ZnDPP thermolysis carried out in helium - change in the intensity of 3 main peaks characteristic for MS spectrum of phenol as a function of temperature.

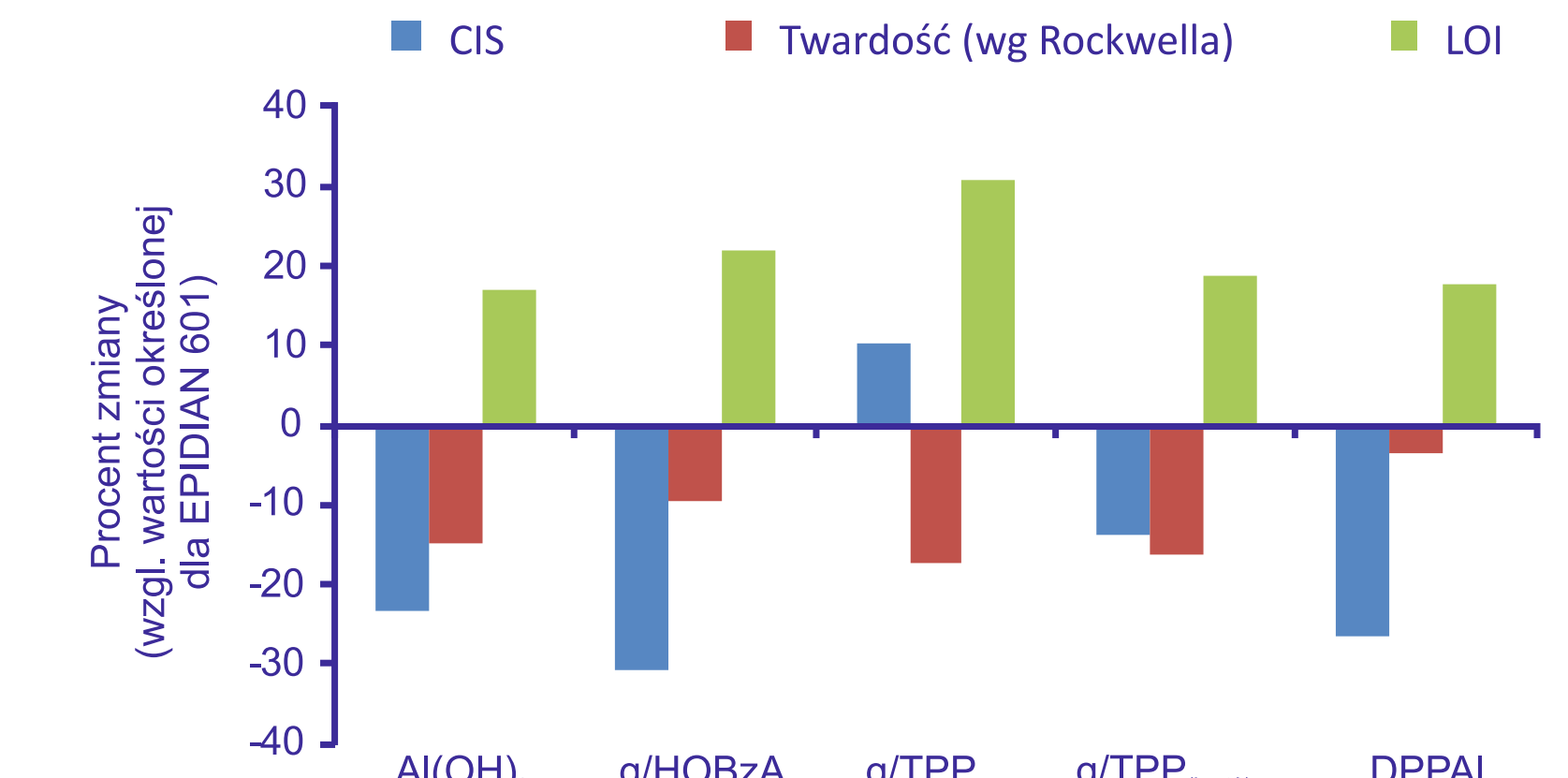
Struktura ZnDPP Structure of ZnDPP



Rys. 5. Struktura ZnDPP: koordynacja ligandów difenylofosforanowych do centrów cynkowych (A), widok pojedynczego łańcucha ZnDPP w płaszczyźnie prostopadłej do osi c (B) lub b komórki krystalograficznej (C), upakowanie łańcuchów w krystalicznym ZnDPP (D)
Fig. 5. ZnDPP structure: coordination of diphenylphosphate ligands to zinc centers (A), view of a single ZnDPP chain in projection onto a plane perpendicular to c (B) or b axis of the crystallographic cell, (C) packing of ZnDPP chains in a single crystallite

(C) Właściwości mechaniczne kompozytów na bazie żywic epoksydowych. (C) Mechanical properties of composites based on epoxide resins

Z wykorzystaniem dostępnej w handlu żywicy epoksydowej EPIDIAN 601 oraz zszytowanego przez nas napełniaczy glinowych otrzymano kilka serii usieciowanych materiałów kompozytowych. Dla powstających układów wyznaczono: udarność metodą Charpy'ego (CIS), twardość metodą Rockwella, wartość indeksu tlenowego (LOI), a także (w warunkach statycznego rozciągania) moduł Younga (moduł E), wytrzymałość na rozciąganie (UTS), odkształcenie przy zerwaniu (ε_{max}) - uzyskane dane przedstawione zostały na rysunku 6 i w tabeli 2.



Rys. 6. Zmiana parametrów mechanicznych i LOI utwardzonych kompozytów żywicy EPIDIAN 601 zawierających 1 phr dodatku napełniacza - zmiana liczona względem wartości wyznaczonych dla niezmodyfikowanej żywicy.
Fig. 6. Change of mechanical properties and LOI of cured EPIDIAN 601 epoxy resin composites containing 1 phr of fillers - the change is related to the values determined for an unmodified epoxy resin.

Tabela 4. Parametry mechaniczne* utwardzonych kompozytów żywicy epoksydowej EPIDIAN 601.
Table 4. Mechanical properties* of cured EPIDIAN 601 epoxy resin composites*.

Lp.	Napełniacz ^c	Moduł E (GPa)	UTS (MPa)	ε _{max} (%)
1	-	3,61	40,13	1,53
2	Al(OH) ₃	4,45	39,41	1,44
3	g/HOBzA	2,74	28,92	1,77
4 ^d	g/TPP	1,58	47,64	3,67
5 ^d	g/TPP _{LactA}	3,40	36,17	1,34
6	DPPAI	4,27	41,75	1,15

* prędkość rozciągania: 5 mm/min; ^c skład: utwardzacz Z1 - 12 phr, napełniacz - 1 phr; ^d napełniacz dyspergowany w żywicy za pomocą homogenizatora CAT X360; ^e napełniacz pokryty warstwą nieprzereagowanego TPP.

^f tensile speed: 5 mm/min; ^g composition: Z1 hardener - 12 phr, filler - 1 phr; ^h filler dispersed in a resin by means of CAT X360 homogenizer; ⁱ filler coated with a layer of unreacted TPP.

Wnioski Conclusions

- ZnDPP można zsyntezować z handlowo dostępnego octanu cynku oraz DPP wprowadzanego bezpośrednio (I), w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej (II) lub powstającego *in situ* w wyniku hydrolyzy TPP (III) - ten ostatni proces wymaga stosowania temperatur powyżej 100 °C
- ZnDPP can be synthesized from commercially available zinc acetate and DPP introduced to the reaction mixture directly (I), in the form of its water-soluble salt (II) or formed *in situ* in the course of TPP hydrolysis (III) - the latter requires temperatures above 100 °C.

- w przypadku reakcji TPP z Zn(OAc)₂ już po 3h grzania otrzymuje się ZnDPP z prawie 50% wydajnością (Tabela 1). Dalsze wydłużenie czasu reakcji prowadzi jedynie do niewielkiego wzrostu wydajności lub może skutkować jej obniżeniem (Tabela 1)
- in the case of TPP and Zn(OAc)₂ reaction even after 3h of heating one can obtain ZnDPP with almost 50% yield (Table 1). Further prolongation of the reaction leads only to a small increase in the reaction yield or even results in its decrease (Table 1).

- Niezależnie od wybranej metody syntezy głównym produktem jest zawsze ZnDPP o czym świadczy m.in. analiza widm FTIR (Rys. 1)
- Regardless of the choice of preparation method ZnDPP is always the main product, which is confirmed by FTIR spectra analysis (Fig. 1).

- ZnDPP jest stabilny do temperatury ok. 260 °C, a jednym z produktów jego termolizy jest fenol (Rys. 3, 4). Należy zauważyć, że w trakcie termolizy prowadzonej w środowisku utleniającym utrata masy jest mniejsza (Rys. 3).
- ZnDPP is thermally stable up to 260 °C and phenol is one of the products of its thermolysis (Fig. 3, 4). It is worth noting that during thermolysis being carried out under oxidative conditions the weight loss is smaller (Fig. 3).

- ZnDPP jest związkiem krystalicznym tworzonym przez liniowe łańcuchy atomów Zn połączonych wiązaniami mostkowymi przez 2 grupy difenylofosforanowe (Rys. 5). Jego drobiny mają kształt igieł.
- ZnDPP is a crystalline compound formed by the linear chains of Zn atoms bridged by 2 diphenylphosphate groups (Fig. 5). Its particles have the needle-like shapes.

- dodatek 1 phr g/TPP prowadzi do wzrostu zarówno udarności (materiał jest bardziej elastyczny) jak i LOI usieciowanych kompozytów opartych na żywicy epoksydowej. Wprawdzie zastosowanie pozostałych napełniaczy skutkowało zmniejszeniem palności ale powodowało również pogorszenie parametrów mechanicznych kompozytów (Rys. 6, Tabela 2)
- the incorporation of 1 phr of g/TPP leads to an increase in impact strength and LOI of the composites based on epoxy resin. Although the use of other fillers resulted in reduction of flammability it also caused a deterioration of mechanical properties of the composites (Fig. 6, Table 2).

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Referaty

- Debowski M., Florjańczyk Z., Łokaj K., Wolak A., Zachara J., Heneczkowski M., Oleksy M., Galina H.: **Aluminum tris(diorganophosphates): Synthesis, Properties and Applications in Polymer Composites**. IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), 14-19 October 2012, Xi'an, China

Prace mgr, dr, hab.

Prace inżynierskie planowane

- Arkadiusz Lesiak : **Materiały kompozytowe na osnowie żywic epoksydowych do zastosowań w przemyśle lotniczym**. Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, Praca w realizacji, planowany termin obrony pracy: styczeń 2013

Prace magisterskie planowane

- Alicja Gostomska : **Syntetyczne, funkcjonalizowane napełniacze hybrydowe do zastosowań w kompozytach polimerowych**. Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk, Praca w edycji, planowany termin obrony pracy grudzień 2012/styczeń 2013
- Katarzyna Godlewska : **Syntetyczne, funkcjonalizowane napełniacze hybrydowe do zastosowań w kompozytach polimerowych**. Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, Praca w realizacji, planowany termin obrony pracy czerwiec 2013

Prace doktorskie

Tytuł: **Badania nad syntezą, strukturą i właściwościami polimerów hybrydowych zbudowanych z tris(diorganofosforanów) glinu**
Autor: dr inż. Krzysztof Łokaj
Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk
Status: Praca po obronie